

应变作用下量子顺电材料  $\text{EuTiO}_3$  的磁电性质\*周文亮<sup>1)</sup> 夏坤<sup>1)</sup> 许达<sup>1)</sup> 仲崇贵<sup>1)2)†</sup> 董正超<sup>1)2)</sup> 方靖淮<sup>1)</sup>

1) (南通大学理学院, 南通 226007)

2) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2011年8月2日收到; 2011年9月13日收到修改稿)

由于磁性和介电性质的强烈耦合, 量子顺电材料  $\text{EuTiO}_3$  材料的研究近来倍受人们的关注. 本文通过运用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了量子顺电 (PE) 材料  $\text{EuTiO}_3$  的磁性和电子结构, 分析了应变对磁性和结构相变的作用, 从而探讨了该材料中可能的磁电耦合机理. 结果发现, 在无应变状态下,  $\text{EuTiO}_3$  处于顺电立方-G型反铁磁性态, 而对于  $c$  轴方向的无论张应变还是压应变, 当应变增加到一定程度时, 由于 Ti 3d 空轨道与周围 O 2p 电子的杂化平衡被打破,  $\text{EuTiO}_3$  将相变到铁电 (FE) 四方-铁磁结构, 显示了强烈的自旋-晶格耦合效应.

关键词: 磁性, 介电, 磁电耦合, 量子顺电

PACS: 77.80.-e, 77.84.-s, 75.85.+t, 75.50.Ee

## 1 引言

随着信息技术的不断发展, 器件的微型化、多功能化使得人们对集电性与磁性等于一身的双铁性材料研究兴趣不断高涨, 这是因为双铁性材料不但具备各种单一铁性 (如铁电性、铁磁性和铁弹性) 材料的先进功能, 而且通过铁性间的耦合协同作用能产生一些新的物理效应, 大大拓宽了铁性材料的应用范围, 丰富了铁性材料研究的物理内容<sup>[1-5]</sup>.

$\text{EuTiO}_3$  是一种被称之为先兆型铁电体的材料, 通常这种材料即使在极低温度下也由于谐振膜足够大的量子起伏使得极化长程有序被抑制, 晶体无法相变到铁电相而表现出量子顺电行为, 故又称为量子顺电材料. 早先的研究发现,  $\text{EuTiO}_3$  不仅具有  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  等同类顺电材料高介电常数、低介电损耗、对外场和温度高度的可调协性等独特的性质和应用价值, 而且由于 Eu 离子外层电子的高自旋与声子软膜的关联, 还呈现出与一般量子顺电材料不同的很强的自旋与介电性质的耦合<sup>[6-10]</sup>. 然而, 即便该材料是一种量子顺电材料, 其顺电相又是相对很不稳定的. 最近有研究表明, 在一定的应变范围内, 对顺电  $\text{EuTiO}_3$  加外电场

或磁场可以抑制量子起伏而产生极化长程有序, 诱发铁电相<sup>[11]</sup>. 同样如果将  $\text{EuTiO}_3$  薄膜外延生长在不同基底上, 基底的应力作用不仅可以诱发先兆型铁电体产生宏观极化, 而且还能导致电子自旋排列从反铁磁性有序相变到铁磁性有序, 表现出铁电和铁磁性的共存<sup>[12]</sup>. 对  $\text{EuTiO}_3$  进行一些阳离子掺杂后, 这些离子杂质在晶体内能同时产生内应力场, 而对该先兆型铁电体进行氧同位素替代也有利于极化长程有序的形成, 使晶体表现出稳定的宏观极化, 诱发其铁电性的产生<sup>[13,14]</sup>. 也就是说, 如果该  $\text{EuTiO}_3$  材料中这种量子起伏的稳定性能够被外界的扰动破坏, 那我们就可以通过多种有效手段如外加电场、弹性应力或应变、掺杂、同位素替代等调控量子顺电体中铁电长程关联与量子涨落的竞争, 进而获得较为稳定的铁电相, 同时调节  $\text{Eu}^{2+}$  离子的高自旋极化涨落, 使之成为一种新型的具有较大极化和高自旋磁性共存的材料, 从而获得丰富而显著的物理新磁电效应<sup>[15-17]</sup>. 虽然这方面的工作在国际上正逐渐展开, 但尚处于起步阶段, 对于应变状态下材料的磁性、电子结构或能带的研究, 至今却尚未有专门报道.

本文基于非局域作用下的广义梯度近似 (GGA), 考虑 Eu 离子可能存在的四种不同磁

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974104, 50832002), 江苏省教育厅青蓝工程和南通大学博士科研启动基金资助的课题.

† E-mail: chgzong@ntu.edu.cn

性构型,运用第一性原理计算优化了这种量子顺电材料  $\text{EuTiO}_3$  的晶体结构,验证了  $\text{EuTiO}_3$  低温量子顺电的行为特征.进一步研究了  $c$  轴方向不同应变对  $\text{EuTiO}_3$  的磁性和结构相变的作用,并从电子结构和配位场角度分析了应变诱导铁电性和铁磁性产生的微观机理.

## 2 晶体、磁性结构和计算方法

### 2.1 低温晶体结构

对于一般的钙钛矿型铁电体,如  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , 通常在居里温度以上处于立方相,而当温度下降至居里温度以下时,其晶体结构对称性降低,相变到具有宏观铁电极化的四方相<sup>[18–20]</sup>.而先兆型铁电材料  $\text{EuTiO}_3$  则不同,这种所谓的铁电体中的介电常数随着温度的降低而升高,并在低温下饱和,也就是说其低温介电常数虽然显示类居里外斯定律的行为,但直到 0 K 仍无铁电性出现<sup>[6]</sup>.如果从软膜的角度考虑,这种材料虽具有极性膜,但由于谐振膜的量子涨落抑制着声子模的软化,所以即使在极低温下也并不出现铁电相变,而是一直处于顺电立方相<sup>[7,8]</sup>.这时其空间对称性为  $Pm\bar{3}m$ , 晶胞结构如图 1(a) 所示.可见,半径较大的正离子 Eu 占据着立方晶胞的顶点位置,体心由半径较小的正离子 Ti 占据.处于面心的氧离子与立方中心的 Ti 位原子组成  $\text{TiO}_6$  八面体结构.整个晶体也可以看成由氧八面体共顶点连接形成.各氧八面体之间的空隙由 Eu 位原子占据, Eu 和 Ti 的配位数分别是 12 和 6.如选取 Eu 原子所在的位置为坐标原点,以从原点出发的立方体三条棱为坐标轴,建立直角坐标系,则 5 原子晶胞中各原子的坐标如下:  $\text{Eu}(0,0,0)$ ,  $\text{Ti}(0.5,0.5,0.5)$ ,  $\text{O}_1(0.5,0.5,0)$ ,  $\text{O}_2(0.5,0,0.5)$ ,  $\text{O}_3(0,0.5,0.5)$ .

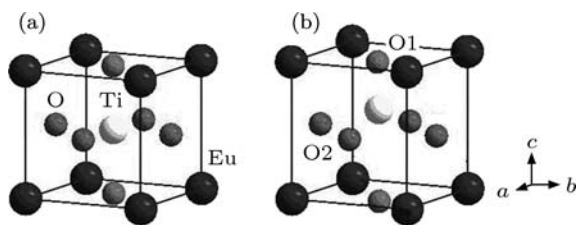


图 1  $\text{EuTiO}_3$  晶体结构 (a) 顺电立方相; (b) 铁电四方相

事实上虽然低温下  $\text{EuTiO}_3$  处于立方顺电相,但由于这只是一类处于稳定边缘的特殊材料,掺杂或者外场扰动都易诱发其铁电相变,甚至在大

型双轴压缩或张应变下,  $\text{EuTiO}_3$  还可同时表现出强铁磁和强铁电性<sup>[12]</sup>.可见,应变作用不仅诱导了  $\text{EuTiO}_3$  的磁性结构变化,其晶体结构也发生了顺电—铁电相变,各原子位置发生了相对位移.因此在本文计算中,考虑到高温下  $\text{EuTiO}_3$  具有与  $\text{BaTiO}_3$  同样的立方钙钛矿结构,我们假设低温下在  $c$  轴方向应力作用下,材料也具有与铁电材料  $\text{BaTiO}_3$  相似的结构,原子的坐标相对于基矢发生了相对位移,当 Ti 沿  $+c$  轴方向平移时,  $\text{O}_1$  和  $\text{O}_2$  分别沿  $-c$  轴方向平移.这时材料极化来源于 Ti 离子偏离对称中心沿四重轴的位移,晶格对称性降低,空间对称性变为  $P4mm$ ,如图 1(b).

### 2.2 磁性结构

在大多数含有稀土离子的钙钛矿  $\text{RTiO}_3$  ( $R =$  稀土元素) 化合物中,稀土离子和钛离子均为 +3 价,而对  $\text{EuTiO}_3$  化学性质的研究发现由于磁性镧离子具有  $4f^7$  电子构型,存在 7 个波尔磁子的自旋磁矩,是 +2 价离子.由此推断,其中的钛离子为 +4 价.  $\text{EuTiO}_3$  离子价态的特殊性直接导致了它和其他含有稀土离子的钙钛矿化合物  $\text{RTiO}_3$  在磁学及电学性质上的差别<sup>[21,22]</sup>.

而对于其磁性结构,实验研究发现,一般磁性立方钙钛矿化合物可以有多种不同的磁有序结构<sup>[23,24]</sup>,这决定于磁性离子的电子自旋耦合作用.在本文对  $\text{EuTiO}_3$  材料的研究中,根据实验测量结果,选择四种共性的自旋有序结构作为研究对象,见图 2.这四种磁性结构分别是: A 型反铁磁结构 (AAFM),自旋排列为层内铁磁耦合,相邻层间反铁磁耦合; C 型反铁磁结构 (CAFM),自旋的排列为层内最近邻反铁磁耦合,次近邻铁磁耦合,而层间则相反,最近邻铁磁性、次近邻反铁磁耦合.这也是常见的一类反铁磁耦合方式; F 型 (FM),对应于铁磁耦合结构.所有 Eu 离子自旋的方向都是沿  $c$  轴同方向排列,因而所有耦合均为铁磁性; G 型反铁磁结构 (G-AFM),所有层内层间均为最近邻反铁磁耦合,次近邻铁磁性耦合,因而每个原子周围的最近邻都有自旋方向相反的磁性离子,而次近邻自旋方向一致.可见,在这四类磁性结构中,只有 F 型是完全的铁磁结构,其他三种对应于不同的反铁磁自旋排列.由于电子自旋的反铁磁性耦合,最小的周期性重复单元变大,计算中所取的超原胞包含的原子数变多.

## 2.3 计算方法

这里利用第一性原理中基于密度泛函 (DFT) 理论的投影缀加平面波 (PAW) 方法通过 VASP 软件包执行计算<sup>[25-27]</sup>, 计算采用广义梯度近似 (GGA) 在四种不同磁性结构下进行. 计算中的平面波截断能取为 450 eV, 在布里渊区内使用标准的 Monkhorst-Pack 方法对系统能量和电荷密度选择  $k$  空间的网格点进行积分计算, 对于单胞  $K$  点取  $12 \times 12 \times 12$ , 晶格优化时单胞能量收敛到  $10^{-4}$  eV, 平衡态时每个原子上的作用力不超过 0.001 eV. PAW 势研究电子-离子作用时, Eu 4f5s5p6s, Ti 3d4s 以及 O 2s2p 电子被作为价电子考虑. 考虑电子自旋对称导致的单胞扩大时, 我们取单胞为初始原胞的 4 倍, 晶胞大小为  $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2c$ , 其中包含 4 个 Eu, 4 个 Ti 和 12 个 O, 共 20 个原子. 注意对于立方顺电相, 有  $c = a$ .

## 3 结果和讨论

这里为了详细分析不同结构系统的能量和性质对其磁性结构的依赖, 首先, 在高对称  $Pm3m$  顺电相和低对称的  $P4mm$  铁电结构下, 分别对四种不同的磁性结构运用 GGA 方案全面优化晶胞参

数以及原子的内部位置, 相应地计算了各自旋极化状态下的稳定能量、晶格常数. 计算发现, 无论是顺电的立方相结构还是铁电的四方相结构, 单胞的晶格常数均在  $a = 0.3905$  nm 时到达能量的最低点, 这时铁电四方相的  $c$  轴晶格常数和原子内部位置随着磁性结构的不同而不同. 在所有不同结构中, 优化得到四方-G 型反铁磁结构单胞具有相对较低能量, 如图 3. 此时  $c$  轴晶格常数为 0.3948 nm, Ti, O1 和 O2 相对于顺电立方结构沿  $c$  方向的偏移为 0.0075 nm, -0.0138 nm 和 -0.0254 nm, 正负电荷中心分离, 电偶极矩不为零. 而高度对称的顺电立方-G 型反铁磁结构具有最低的单胞能量, 这一方面验证了低温下体系量子顺电行为的特征, 顺电相比铁电相稳定, 同时也证明体系低温下顺电相时具有 G 类反铁磁性的自旋结构, 这也是被大量实验已经证实了的结果<sup>[6,7,9]</sup>. 研究发现, 由于低温下谐振子的量子化涨落, 使得  $\text{EuTiO}_3$  即使在零温下也还是处于立方顺电相, 不象同构型的  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{BaTiO}_3$  那样发生铁电相变. 然而在 G 类反铁磁结构下, 顺电相与铁电相之间的单胞能量差又是及其微小的, 这足以说明虽然低温基态是顺电相, 但顺电相是相对不很稳定的, 一定的外在作用极易诱发体系相变到铁电结构.

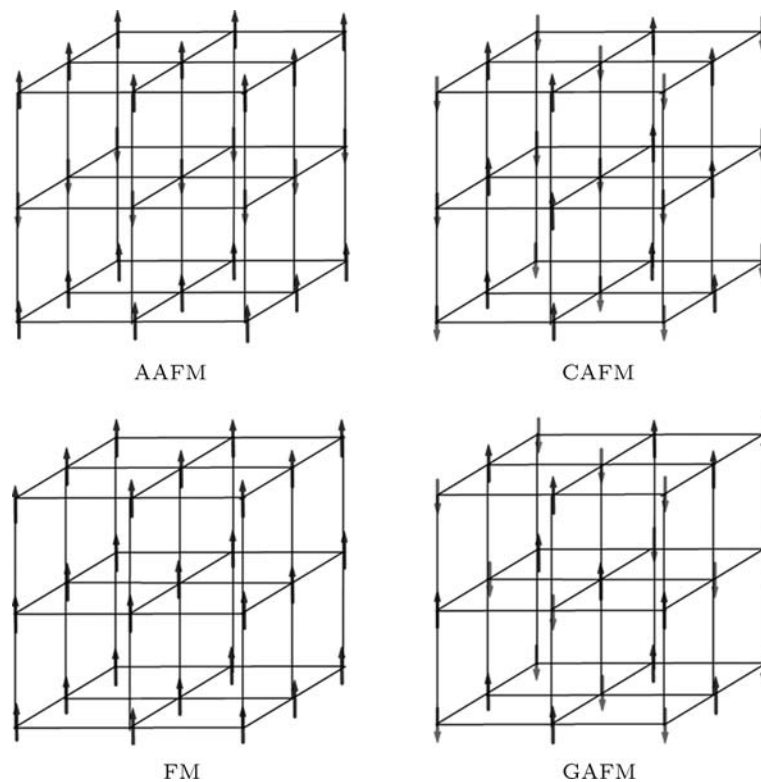


图 2 四种共线磁性结构 A, C, F, G 型的自旋构型

接着,我们固定体系的单胞体积和原胞形状,改变  $c$  轴方向晶格常数以使体系处于应力状态下,这样我们就获得一个包含 20 个原子的  $\text{EuTiO}_3$  单胞在应变状态下其能量在不同磁性结构下随应变的变化,见图 3. 这里我们根据  $c$  轴晶格常数的变化定义应变,即  $\varepsilon = ((c - c_0)/c_0) \times 100\%$ .  $c_0$  是顺电立方相能量最低时的晶格常数,大小等于  $a$ . 我们发现,无论在顺电还是铁电相,也无论是处于应变还是无应变状态, C 类反铁磁构型时体系单胞能量相对都很高,可见体系自旋排列绝对不可能是 C 型反铁磁性的. 而对于单胞能量较低的那些态,虽然无应变时 G 类反铁磁的顺电结构最稳定,但当应变增加时,无论张应变还是压应变,都将导致体系相变到具有铁磁结构的铁电相,这也进一步验证了实验得到的结果 [12]. 正如 Lee 等实验发现的,将  $\text{EuTiO}_3$  薄膜外延生在不同材料基底上,使之具有一定的二维压应变或张应变,由于自旋和晶格的耦合,  $\text{EuTiO}_3$  都将相变到具有自旋铁磁结构的铁电相.

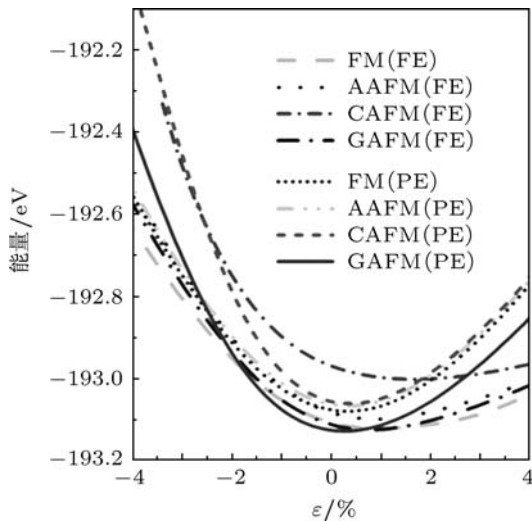


图 3 不同对称结构和磁结构下单胞总能随应变的变化 (正值为张应变, 负值为压应变)

根据计算不难发现,当张应变的增加到 0.8% 左右时, G 型反铁磁下铁电相的能量将低于顺电相的能量. 张应变进一步增加到 1.25% 左右时,具有自旋同向排列的铁磁态的铁电结构将具有最低的单胞能量,而压应变则要增加到大约 -1.8% 时,铁磁-铁电四方结构单胞能量开始低于 G 型反铁磁态下立方顺电结构的能量. 这里为了方便,虽然我们仅改变  $c$  轴的晶格常数,但由于计算时固定单胞体积,  $c$  轴方向的压应变实际对应着平面内的二维张应变,而  $c$  轴方向的张应变则意味着平面内存在

二维压应变. 可见通过外加应变,不仅可以改变晶格的对称性,改变原子内部的位置,产生宏观极化,而且可以改变材料的磁性结构,实现铁磁和铁电的共存,这直接证明了  $\text{EuTiO}_3$  晶体中强烈的自旋与晶格耦合 [9,12,16]. 正是由于这种强烈的自旋晶格耦合导致了  $\text{EuTiO}_3$  宏观上很大的磁电性质.

为了分析顺电和应变导致铁电极化的驱动机理,在下面的图 4 和图 5 中我们分别给出了在 G 型反铁磁-顺电结构和应变诱导的铁磁-铁电结构下对  $\text{EuTiO}_3$  进行 GGA 计算所得到的电子态密度以及各原子的分波态密度图. 为了讨论方便,我们根据不同位置的对称性情况将 O 分为 O1 和 O2,其中位于 Ti 离子的上下方的用 O1 标志,而 O2 与 Ti 离子基本处于同一平面,即使在立方顺电相也是如此.

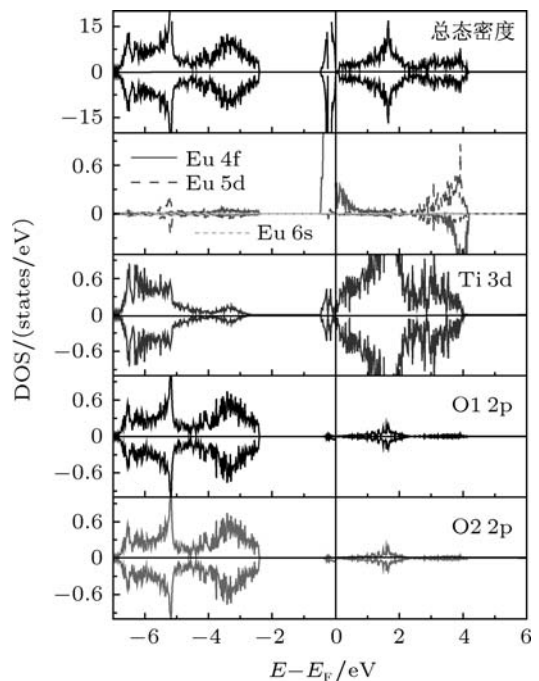


图 4 顺电立方结构下 G-型反铁磁磁性结构计算得到的电子态密度图

从图 4 可以看出,在顺电结构下,能态价带顶接近费米面处总的态密度主要来自于自旋被完全极化的 Eu 4f 电子的贡献,费米面下 -2 eV 至 -7 eV 处来自于 Ti 3d 和 O 2p 的贡献,而导带底则主要由 Ti 3d 空轨道提供. 具体分析各原子的分波态密度,不难发现由于 Eu 4f 电子主要分布于价带顶,且又占据能量极窄的范围,表现出明显的局域性,而 O1, O2 2p 分布于能级较低处. 在价带部分, Eu 6s 态电子态密度几乎空缺,这表明 Eu 完全是 +2 价离子性的,其与周围的 O 形成较强的离子键,而  $\text{EuTiO}_3$  体系的磁性主要来自于 Eu 4f 电子的

自旋极化. 另一方面, 在立方顺电结构下, 由于 O1 和 O2 位置的等价对称, 它们 2p 轨道电子具有同样的态密度分布. 在费米面下  $-5\text{ eV}$  至  $-7\text{ eV}$  处, Ti 3d 电子态密度在价带的部分占据, 表明 Ti-O 之间存在一定程度的共价键. 从态密度的分布不难看出, 无论 O1 还是 O2, 它们与八面体中心的 Ti 3d 电子形成的共价键强度应该相等, 这使得  $\text{EuTiO}_3$  处于高度对称的顺电相, 正负电荷中心重合. 然而由于这些共价键强度都相对较弱, 平衡极易被外加作用破坏, 导致 Ti 3d 电子与某一方向上的 O 2p 电子共价结合作用增强, 离子键作用减弱, 使 Ti 偏离对称中心, 从而破坏  $\text{EuTiO}_3$  晶胞内的结构对称, 使之相变到铁电相.

而从图 5 中我们发现由于执行铁磁性结构计算, 虽然总的电子态密度分布变化不大, 但自旋向上和向下的态密度分布却不再是高度对称的, 而且 Ti 和 O 原子轨道对总态密度的贡献也有较大变化. 一方面, 无论张应变还是压应变下, O 2p 和 Ti 3d 电子均只出现极微弱的自旋极化, 因而对磁性的贡献极小, 体系磁性仍然来自于 Eu 离子的 4f 电子. 另一方面, 应力作用使得 Ti 与四个 O 之间轨

道杂化的平衡被打破, 这一点可通过比较不同应变下, O1 和 O2 的 2p 电子态密度的变化以及它们与 Ti 3d 轨道杂化情况的变化而得到. 在张应变下 (见图 5(a)), c 轴被拉伸, 这时与 Ti 处于同一平面的 O2 的 2p 轨道与 Ti 3d 轨道之间的杂化减弱, 而 O1 与 Ti 之间的杂化相应地明显增强, 平衡的破坏使得 Ti 偏离对称中心, 向其上方的 O1 偏移. 而有趣的是, 压应变时情况 (见图 5(b)) 与张应变类似. 虽然压应力使得 c 轴被压缩, 平面内的晶格相应被拉伸, 但在费米面以下  $-6\text{ eV}$  左右, O1 2p 与 Ti 3d 间电子态密度交迭仍增加, 轨道间杂化也相对增强, 而 Ti 3d 与同平面内 O2 之间的杂化也相应减弱. 可见, 压应变下其 Ti 与 O 之间杂化平衡的破坏同样使得 Ti 偏离对称中心, 产生宏观极化. 当然, 通过比较图 5(b) 和 (a), 可以发现即使压应变比张应变的值大, 但 Ti 与 O 之间杂化的增强或减弱, 比张应变时还是要相对小很多. 计算得到在 1.5% 的张应变下沿着 c 轴方向 O1-Ti 与 Ti-O1 的键长之比达到 1.21, 而  $-2\%$  的压应变时则为 1.08. 这些值都与  $\text{PbTiO}_3$  中的 1.16 比值相当, 说明应变导致的铁电极化应该可以跟  $\text{PbTiO}_3$  相媲美.

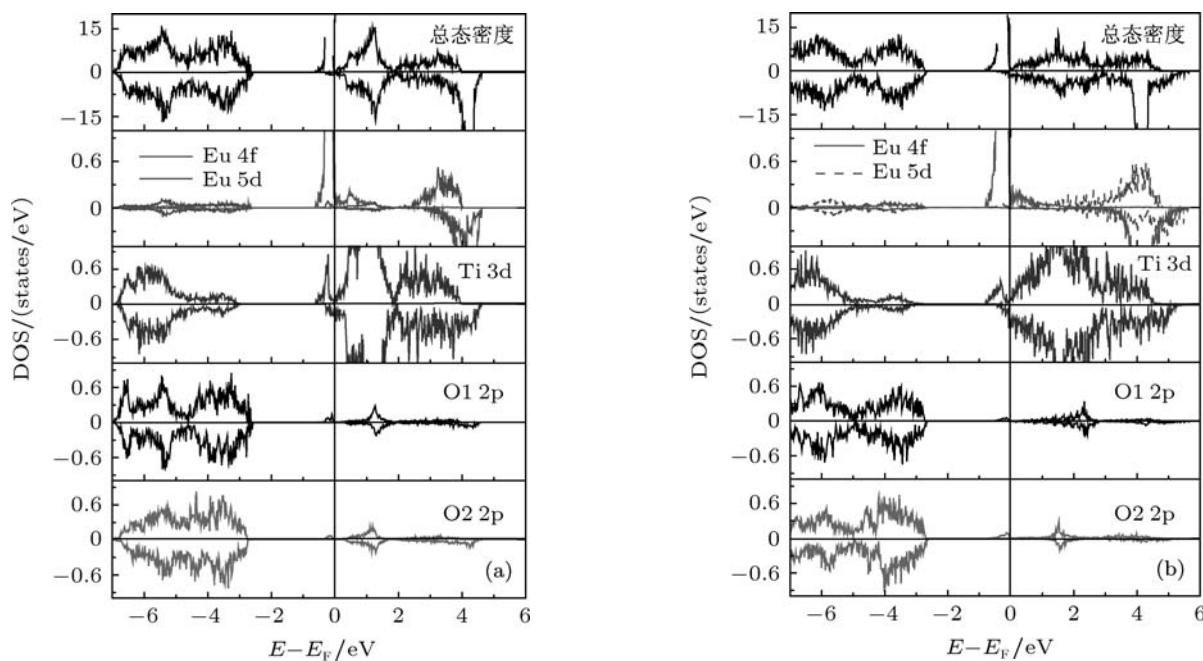


图 5 在 (a) 1.5% 张应变, (b)  $-2\%$  压应变诱导的铁电四方 - 铁磁结构下计算得到的电子态密度图

同样, 磁性的改变也源于应变导致的结构相变. 首先在立方顺电相, 由于每个 O 均位于面内 4 个 Ti 原子构成的正方格子中心, Eu-O-Eu 的键角呈  $90^\circ$ ,

如果用 Anderson 的磁性超交换作用模型来解释, 这时近邻的 Eu 离子 4f 电子之间通过 O 2p 电子实现反铁磁交换耦合. 而在铁电四方相下, 由于 O 的

位置移动导致 Eu-O-Eu 键角发生了较大变化, 在近邻 Eu 离子之间的四对超交换作用路径中, 有三对键角小于  $90^\circ$ , 只有一对是大于  $90^\circ$ , 这时 Eu 4f 电子之间的铁磁耦合大于反铁磁耦合作用, 体系呈现宏观的铁磁性态, 可见这是自旋 - 晶格耦合作用的结果.

这里需指出的是, 在大多数磁性绝缘体中, 介电常数由导带和价带之间的带隙决定. 而通常情况下, 导带和价带的带隙为  $\sim \text{eV}$  能量量级, 远远高于磁相互作用的能量, 因此磁场和内秉的磁有序对介电常数的影响很弱. 而  $\text{EuTiO}_3$  与通常的磁性绝缘体不同, 由于其中存在导致铁电相变的低频软模, 使得决定介电常数的带隙能量量级相对较低, 通常仅为  $0.9 \text{ eV}$  左右, 这和磁相互作用能量或磁场能量的量级更接近, 因此可以出现磁和介电性质的较强的耦合. 当然, 在本计算中由于未考虑电子之间的在位库仑排斥作用, 因而使得态密度计算中在费米面附近出现了连续电子态的分布, 虽然与磁性绝缘体的性质相悖, 但从整个态密度的分布上看是不影响对杂化态的分析的. 因此通过此计算可以断定, 由于应力作用, Ti-O 之间的轨道杂化平衡的破缺使

得晶体发生了铁电相变.

## 4 结论

至此, 通过运用基于密度泛函理论的第一性原理的投影缀加平面波法, 结合非局域作用的广义梯度近似, 我们计算优化了顺电立方相和铁电四方相在四种不同磁性构型下的晶体结构和原子内部参数, 分析了量子顺电材料  $\text{EuTiO}_3$  的磁性和电子结构, 研究了应变对材料磁性和结构相变的作用, 从而探讨了该材料中的磁电耦合可能机理. 首先, 通过比较单胞能量, 我们得出了与实验极为一致的结果, 即, 在无应变状态下, 基态  $\text{EuTiO}_3$  不发生铁电相变, 顺电立方的 G 类反铁磁结构具有最为稳定的能量. 而如果在  $c$  轴方向外加不管是张应变还是压应变, 当应变增加到一定程度时, 由于 Ti 3d 与周围 O 2p 离子的杂化平衡态被打破,  $\text{EuTiO}_3$  都将相变到铁电四方相, 结构的相变同时导致磁性也发生变化, 由反铁磁相变到铁磁结构, 显示了强烈的自旋 - 晶格耦合效应.

- [1] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nature Mater* **6** 21
- [2] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
- [3] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [4] Lee J H, Rabe K M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 207204
- [5] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Jiang X F, Luo L J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7227 (in Chinese) [仲崇贵, 蒋青, 方靖淮, 江学范, 罗礼进 2009 物理学报 **58** 7227]
- [6] Katsufuji T, Takagi H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 054415
- [7] Jiang Q, Wu H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2121
- [8] Jiang Q, Wu H 2002 *Chin. Phys.* **11** 1303
- [9] Shvartsman V V, Borisov P, Kleemann W, Kamba S, Katsufuji T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 064426
- [10] Kamba S, Nuzhnyy D, Vaněk P, Savinov M, Knížek K, Shen Z, Šantavá E, Maca K, Sadowski M, Petzelt J 2007 *Europhys. Lett.* **80** 27002
- [11] Fennie C J, Rabe K M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 267602
- [12] Lee J H, Fang L, Vlahos E, Ke X, Jung Y W, Kourkoutis L F, Kim J W, Ryan P J, Heeg T, Roeckerath M, Goian V, Bernhagen M, Uecker R, Hammel P C, Rabe K M, Kamba S, Schubert J, Freeland J W, Muller D A, Fennie C J, Schiffer P, Gopalan V, Johnston-Halperin E, Schlom D G 2010 *Nature* **466** 954
- [13] Sushkov A O, Eckel S, Lamoreaux S K 2010 *Phys. Rev. A* **81** 022104
- [14] Rushchanskii K Z, Kamba S, Goian V, Vanek P, Savinov M, Prokleska J, Nuzhnyy D, Knížek K, Laufek F, Eckel S, Lamoreaux S K, Sushkov A O, Lezaic M, Spaldin N A 2010 *Nature Mater.* **9** 649
- [15] van Mechelen J L M, van der Marel D, Crassee I, Kolodiaznyi T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 217601
- [16] Morozovska A N, Glinchuk M D, Behera R K, Zaylichniy B Y, Deo C S, Eliseev E A 2011 arXiv: 1107.1785
- [17] Li T X, Zhang M, Wang G M, Guo H R, Li K S, Yan H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087501 (in Chinese) [李廷先, 张铭, 王光明, 郭宏瑞, 李扩社, 严辉 2011 物理学报 **60** 087501]
- [18] Hlinka J, Ostapchuk T, Nuzhnyy D, Petzelt J, Kuzel P, Kadlec C, Vanek P, Ponomareva I, Bellaiche L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 167402
- [19] Choi K J, Biegalski M, Li Y L, Sharan A, Schubert J, Uecker R, Reiche P, Chen Y B, Pan X Q, Gopalan V, Chen L Q, Schlom D G and Eom C B 2004 *Science* **306** 1005
- [20] Xue W D, Chen Z Y, Yang C, Li Y R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 857 (in Chinese) [薛卫东, 陈召勇, 杨春, 李言荣 2005 物理学报 **54** 857]
- [21] Ranjan R, Nabi H S and Pentcheva R 2007 *J Phys: Condens Matter.* **19** 406217
- [22] Yang J J, Zhao Y G, Tian H F, Luo L B, Zhang H Y, He Y J, Luo H S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 212504
- [23] Söndenå R, Ravindran P, Stønlén S, Grande T, Hanfland M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 144102
- [24] Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H, Delin A and Eriksson O 2002 *Phys. Rev. B* **65** 06445
- [25] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [26] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

# Magnetoelectric properties of quantum paraelectric $\text{EuTiO}_3$ materials on the strain effect\*

Zhou Wen-Liang<sup>1)</sup> Xia Kun<sup>1)</sup> Xu Da<sup>1)</sup> Zhong Chong-Gui<sup>1)2)†</sup>  
Dong Zheng-Chao<sup>1)2)</sup> Fang Jing-Huai<sup>1)</sup>

1) (School of Sciences, Nantong University, Nantong, 226007, China)

2) (School of Physical Sciences and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

(Received 2 August 2011; revised manuscript received 13 September 2011)

## Abstract

Because of the strong coupling between the magnetic and dielectric properties, the study of quantum paraelectric  $\text{EuTiO}_3$  has attracted more and more attention in both theoretical and experimental research recently. In this paper, the first principles based on the density functional theory within the generalized gradient approximation is used to investigate the magnetic and electronic structure of quantum paraelectric  $\text{EuTiO}_3$ , and to analyze the effects of the strain on the magnetic and structural phase transition, in turn to discuss the possible magnetoelectric coupling mechanism of this material. The calculations show that  $\text{EuTiO}_3$  with the strain-free is in a paraelectric cubic and G-type antiferromagnetic state at low temperature, while applying either compressive or tensile strain along the  $c$ -axis to it, the balance of hybridization between Ti 3d and O 2p orbit will be broken and  $\text{EuTiO}_3$  will transit from paraelectric and G-antiferromagnetic to ferroelectric-ferromagnetic structure as the strain is increased to a certain value. All those indicate the strong spin-lattice coupling effect in  $\text{EuTiO}_3$ .

**Keywords:** magnetism, dielectric properties, magnetoelectric coupling, quantum paraelectrics

**PACS:** 77.80.-e, 77.84.-s, 75.85.+t, 75.50.Ee

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974104, 50832002), the Qing Lan Project of Education Department of Jiangsu Province, China, and the Initializing Funds Project on Scientific Research of Doctors in Nantong University.

† E-mail: chgzong@ntu.edu.cn